Beiträge zur Kenntniss

der

Imidoaether und Amidine.

Inaugural-Dissertation

zur

ERLANGUNG DER DOCTOR-WÜRDE

der

Hohen philosophischen Facultät der Universität Erlangen

vorgelegt von

Gustav Glock

aus Mannheim.

Elberfeld 1888.

Gedruckt bei Sam. Lucas.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0069

Die vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1886 im chemischen Laboratorium der Königl. Thierarzneischule zu Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. A. Pinner für das rege Interesse, welches er für den Fortgang dieser Arbeit zeigte, sowie für seine freundliche Unterstützung durch Rath und That auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Das grosse Interesse, welches den Nitrilen zugewendet wird, beruht hauptsächlich auf der Leichtigkeit, mit welcher der Stickstoff vom Kohlenstoff theilweise oder ganz gelöst wird und die dadurch freiwerdenden Affinitäten Beider durch Anlagerung anderer Atome oder Atomgruppen gesättigt werden können. So ist der Uebergang der Nitrile in die ihnen entsprechenden Säuren am einfachsten dadurch zu erklären, dass die drei Bindungen des Stickstoffs am Kohlenstoff in drei auf einander folgenden Phasen gelöst werden, wenn man auch nicht in jedem Falle die als Zwischenproducte entstehenden Stoffe zu isoliren vermag. Bewirkt man beispielsweise diese Umwandlung durch wässerige Salzsäure, so entstehen wahrscheinlich zunächst durch Lösung einer Affinität zwischen Stickstoff und Kohlenstoff Imidchloride nach folgender Gleichung:

$$RC \equiv N + HCl = RC \begin{cases} NH \\ Cl \end{cases}$$

d. h. es addirt sich ein Molekül Salzsäure zu dem Nitrilmolekül hinzu, indem der Wasserstoff der Salzsäure mit dem Stickstoff und das Chlor derselben mit dem Kohlenstoff sich vereinigt. Unter diesen Bedingungen jedoch ist das entstandene Imidchlorid nicht existenzfähig, da diese Körperklasse sowohl durch Wasser wie durch die nothwendigerweise im Ueberschuss angewendete Salzsäure Zersetzung erleidet. Bei Verwendung von Salzsäure von nicht sehr hoher

Concentration wird das Chlor des Imidchlorids durch Hydroxyl ausgetauscht, wie folgende Gleichung zeigt:

$$RC\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown Cl\end{matrix} + HOH = RC\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown OH\end{matrix} + HCl$$

Es findet demnach eine Rückbildung von Salzsäure statt. Aber auch das so entstandene Imidohydrat zersetzt sich sofort wieder, und zwar wahrscheinlich, indem sich zunächst abermals die eben freiwerdende Salzsäure an dasselbe unter abermaliger Loslösung einer Affinität zwischen Stickstoff und Kohlenstoff anlagert, so dass eine Verbindung $RC\begin{matrix}\diagup NH_2\\ -Cl\\ \diagdown OH\end{matrix}$ sich bildet, dass also wiederum der Wasserstoff der Salzsäure an den Stickstoff und das Chlor derselben an den Kohlenstoff sich anlagert. Dieses dritte Zwischenproduct erleidet dieselbe Zersetzung durch die Gegenwart des Wassers wie das zunächst entstandene Imidchlorid; es wird das Chlor durch Hydroxyl ersetzt nach folgender Gleichung:

$$RC\begin{matrix}\diagup NH_2\\ -Cl\\ \diagdown OH\end{matrix} + HOH = RC\begin{matrix}\diagup NH_2\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + HCl$$

Nun tritt, wie fast überall, wo zwei Hydroxyle an ein Kohlenstoffatom gebunden sich befinden, Anhydrisirung ein; es spaltet sich aus den zwei Hydroxylgruppen ein Molekül Wasser ab und der Sauerstoff bindet sich mit seinen beiden Affinitäten an den Kohlenstoff:

$$RC\begin{matrix}\diagup NH_2\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix} = RC\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown\!\!\diagup O\end{matrix} + H_2O$$

So entsteht das Säureamid, welches unter den oben erwähnten Bedingungen, d. h. bei Verwendung wässriger Salzsäure, fast stets noch weiterer Veränderung unterliegt, indem abermals, jedoch diesmal die Elemente des Wassers, sich

hinzuaddiren und die Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff völlig lösen, wie folgende Gleichung zeigt:

$$RC\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O\end{matrix} + HOH = RC\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown O\end{matrix} + NH_3$$

Es entsteht, indem das so erzeugte Ammoniak sich mit der vorhandenen Salzsäure vereinigt, die Carbonsäure und Salmiak.

Wirkt hingegen Salzsäure höchster Concentration auf ein Nitril ein, am besten in der Weise, dass Salzsäuregas in nicht völlig trockenes Nitril geleitet wird, so kann die Reaction bei der Bildung des Säureamids stehen bleiben, so dass man direct das Amid aus dem Nitril bereiten kann.

Ist jedoch gar kein Wasser zugegen, so verläuft die Reaction in etwas anderer Weise; es werden nämlich in zwei aufeinander folgenden Phasen zwei Affinitäten zwischen Stickstoff und Kohlenstoff gelöst und zwei Moleküle Salzsäure zum Nitrilmolekül hinzuaddirt, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$1)\ RC{\equiv}N + HCl = RC\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

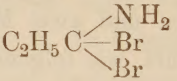
$$2)\ RC\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown Cl\end{matrix} + HCl = RC\begin{matrix}\diagup NH_2\\ Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

Es entsteht in erster Phase, wie im vorher erörterten Fall, das Imidchlorid, in zweiter Phase das Amidchlorid. Auch diese Körperklasse ist bei ihrer sehr grossen Unbeständigkeit kaum zu isoliren. So vermochten Pinner und Klein[1]), indem sie in eine ätherische Lösung von Benzonitril trocknes Salzsäuregas einleiteten, das entstandene Imidchlorid nicht in reinem Zustand darzustellen, weil dasselbe in trockener Luft sofort Salzsäuregas abspaltete, um in das Nitril überzugehen, da es nur in einer mit Salzsäuregas gesättigten Atmosphäre existenzfähig zu sein scheint. Wohl aber konnten

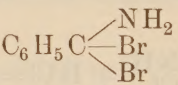
[1]) Pinner u. Klein. Ber. d. d. chem. Ges. X. S. 1891.

diese beiden Forscher die Entstehung des Amidchlorids in hohem Maasse wahrscheinlich machen, wenn auch nicht durch die Analyse direct nachweisen, dadurch dass sie durch Zusatz von Platinchlorid ein in langen Nadeln krystallisirendes Platinsalz darstellten. Leichter als die Addition von Salzsäure gelingt die Anlagerung von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, welche doch in jeder Beziehung der Salzsäure sich analog verhalten. So hatte Engler[1]) bereits im Jahre 1867 krystallisirte Verbindungen von zwei Molekülen Bromwasserstoffsäure mit Propionitril und Benzonitril erhalten, die er als zweifach bromwasserstoffsaures Propionitril bez. Benzonitril bezeichnete.

Selbstverständlich sind nach unseren heutigen Anschauungen beide Verbindungen nichts Anderes als Propionamidbromid.



und Benzamidbromid.



Zu gleicher Zeit und unabhängig von ihm, stellte Henry[2]) nicht nur mit Bromwasserstoffsäure, sondern auch mit Jodwasserstoffsäure krystallisirende Verbindungen von Acetonitril und Benzonitril dar, welche als Amidbromide bezw. Amidjodide aufgefasst werden müssen. Auch diese Amidbromide und Amidjodide werden durch Wasser sofort zersetzt in die Säuren und in Ammoniumbromid bezw. Ammoniumjodid.

Die grosse Unbeständigkeit der Amid- und Imid-Chloride ist später von Wallach nochmals nachgewiesen worden. In seiner grossen und erfolgreichen Untersuchung „Ueber die

[1]) Engler, Zeitschr. für Ch. 1867. S. 506.
[2]) Henry, Soc. Chim. (2) VII. S. 85.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide“[1]) wies er nach, dass nicht, wie früher angenommen wurde, das Phosphorpentachlorid wasserentziehend auf die Amide wirkt, sondern dass die Einwirkung in der Weise vor sich geht, dass das Sauerstoffatom des Amids nach folgender Gleichung durch zwei Chloratome ersetzt wird:

$$RC\begin{matrix}NH_2\\O\end{matrix} + PCl_5 = RC\begin{matrix}NH_2\\Cl_2\end{matrix} + POCl_3$$

und dass das entstandene Amidchlorid beim Erwärmen nach einander zwei Moleküle Salzsäure abspaltet, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$RCCl_2NH_2 = RCClNH + HCl$$
$$RCClNH = RCN + HCl$$

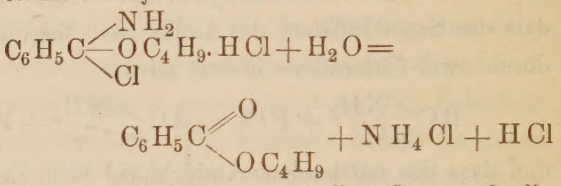
Es war nun zu erwarten, dass bei Anwendung von Alkoholen statt Wasser die oben auseinandergesetzten Reactionen der Salzsäure auf die Nitrile in gleicher Weise verlaufen würden, dass an Stelle des Hydroxyls Alkylradicale eintreten würden und dass bei der geringeren Beweglichkeit der Alkylradicale im Verhältniss zum Wasserstoff es gelingen müsste, einige der vorerwähnten Zwischenproducte zu fassen.

Pinner und Klein[2]), welche diese Untersuchungen ausgeführt haben, haben gefunden, dass es möglich ist, das Alkylderivat des unbekannten $RC\begin{matrix}NH_2\\OH\\Cl\end{matrix}$ zu isoliren. Sie leiteten zuerst in ein Gemisch gleicher Moleküle Benzonitril und Isobutylalkohol trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein und erhielten dabei Krystalle von der Zusammensetzung

$$C_6H_5C\begin{matrix}NH_2\\OC_4H_9\\Cl\end{matrix}.HCl$$

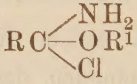
1) Wallach. Annal. d. Ch. Ph. 184. S. 1.
2) Bericht d. d. ch. Ges. X. S. 1890 u. XI. S. 3.

die in trockener Luft mit äusserster Leichtigkeit Salzsäure abspalteten und in den salzsauren Benzimidoisobutylaether übergingen, an feuchter Luft oder durch Wasserzusatz sofort in den Benzoësäureisobutylaether zersetzt wurden:

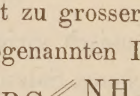


Auch aus dem Proprionitril, Acetonitril, β Cyannaphtalin und Cyan wurden die entsprechenden Amido- und Imidoaether dargestellt.[1]) Später gelang es Pinner[2]) auch, aus dem Hauptrepräsentanten der Nitrile, der Blausäure, und aus dem Aethylencyanid die Additionsprodukte zu gewinnen; ebenso stellte Luckenbach aus Phenylacetonitril und Isophtalonitril die entsprechenden Additionsproducte mit Salzsäure und Alkoholen dar.[3])

Aber auch bei Anwendung von Alkoholen statt Wasser sind die als Salze sich bildenden Additionsproducte, die Chlorimidoaether,



so unbeständig, dass man ihre Zusammensetzung nur sofort nach ihrer Entstehung ermitteln kann. Sie spalten ebenso wie die Amidchloride mit zu grosser Intensität Salzsäure ab. Die nun resultirenden sogenannten Imidoaether



sind schwache Basen und ihre Salze an trockener Luft ziemlich

---

[1]) Pinner u. Klein, Ber. d. d. ch. Ges. XI. S. 1475.

[2]) Pinner, Ber. d. d. ch. Ges. XVI. S. 352, 1643, 1655.

[3]) Luckenbach, Beitrag zur Kenntniss der Imidoaether und Amidine. Inaug.-Diss.

beständig. An feuchter Luft freilich zersetzen sie sich leicht unter Aufnahme der Elemente des Wassers zu Säureaethern und Ammoniumsalzen:

$$RC\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown OR^1\end{matrix}HCl + H_2O = RC\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown OR^1\end{matrix} + NH_4Cl$$

Ebenso werden sie durch andere Reagentien leicht verändert. Sie sind sehr reactionsfähig und man hat aus ihnen eine grosse Anzahl interessanter Derivate zu gewinnen vermocht. Schon beim Erhitzen zerfallen die salzsauren Imidoaether in Säureamid und Alkylchlorid.

$$RC\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown OR^1\end{matrix}HCl = RC\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O\end{matrix} + R^1Cl$$

Durch alkoholisches Ammoniak wird zuerst unter Abscheidung von Salmiak der Imidoaether in Freiheit gesetzt; bei Anwendung überschüssigen Ammoniaks und längerer Einwirkung wird durch Austausch der Aethoxylgruppe gegen die Amidogruppe das Amidin erhalten, welches als sehr starke Base aus dem Salmiak das Ammoniak frei macht und sich selbst in das salzsaure Salz verwandelt.

$$RC\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown OR^1\end{matrix} + NH_3 = R\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + R^1OH$$

Primäre Aminbasen wirken in der Weise auf die salzsauren Imidoaether ein, dass nicht nur das Oxalkyl durch den Aminrest unter Bildung von Alkohol ausgetauscht wird, sondern auch die Imidgruppe sich mit der Aminbase derart umsetzt, dass alkylirtes Amidin und Ammoniak entstehen:

$$RC\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown OR'\end{matrix} + 2R''NH_2 = RC\begin{matrix}\diagup NR''\\ \diagdown NHR''\end{matrix} + R'OH + NH_3$$

So gewinnt man die symmetrisch-dialkylirten Amidine.

Sekundäre Aminbasen erzeugen meist mit dem salzsauren Imidoaether durch Austausch der Oxalkylgruppe gegen den Aminrest das unsymmetrisch-dialkylirte Amidin:

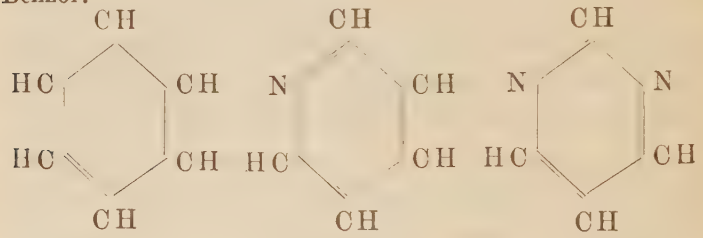
$$RC\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown OR'\end{matrix} + R''_2NH = RC\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NR''_2\end{matrix} + R'OH$$

Durch Essigsäureanhydrid wird die Alkylgruppe durch den Essigsäurerest vertreten, wodurch das Imidoacetat gebildet wird:

$$RC\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown OR'\end{matrix} + (C_2H_3O)_2O = RC\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown OC_2H_3O\end{matrix} + C_2H_3OOR'$$

Vor ungefähr zwei Jahren fand Pinner[1]), dass die Amidine mit Acetessigaether ausserordentlich leicht Condensationsproducte liefern, die als Derivate einer Grundsubstanz $C_4H_4N_2$ zu betrachten sind.

Dieselbe unterscheidet sich vom Pyridin, wie dieses vom Benzol:



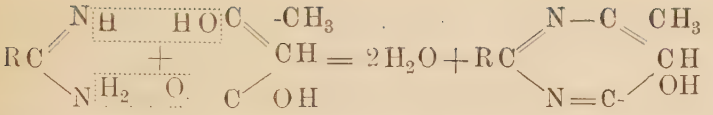
und wurde desshalb von Pinner als Pyrimidin bezeichnet.

Den Vorgang kann man sich so vorstellen, dass zuerst der Acetessigaether in eine labile Form: $CH_3-COH=CH-COOC_2H_5$ übergeht, welche durch die bei der Reaction nothwendige Gegenwart freier Base verseift wird und dann mit dem Amidin unter Wasserabspaltung sich vereinigt. Die Reaction lässt sich durch folgende Formeln veranschaulichen:

$$CH_3\text{-}C(OH)=CH\text{-}COOC_2H_5 + H_2O = CH_3\text{-}C(OH)= CH\text{-}COOH + C_2H_6O$$

[1]) Pinner, Ueber die Einwirkung von Acetessigaether auf die Amidine.

Ber. d. d. ch. Ges. XVII. S. 2519, XVIII. S. 759 u. 2845.



Zur Pyrimidinbildung scheinen alle Amidine mit Ausnahme des Formamidins befähigt zu sein. Bis jetzt wurden von Pinner die zu Acetamidin, Proprionamidin und Benzamidin gehörigen Pyrimidine dargestellt.

Zur Kenntniss dieser interessanten Körperklassen suchte ich Einiges beizutragen. Ich zog daher auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Pinner das p-Tolunitril und p-Xylylencyanid in den Kreis meiner Untersuchung, deren Gang und Resultate ich im Folgenden beschreibe.

I.

Paratolunitril und seine Derivate.

Paratolunitril wurde nach der von Sandmeyer[1]) angegebenen Methode aus salzsaurem Diazotoluol und Kupfercyanür dargestellt. Das Kupfercyanür wurde durch Eintropfenlassen von 870 g einer 38,6 procentigen Cyankaliumlösung in eine heisse Lösung von 300 g Kupfervitriol in 1200 g Wasser erhalten. Andererseits wurde das Diazotoluolchlorid gewonnen durch Zusatz von 84 g Natriumnitrit, welches in 240 g Wasser gelöst war, zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 128 g p-Toluidin in 960 g Wasser, das mit 247 g Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,17 versetzt war. Das Diazotoluolchlorid wurde darauf in kleinen Portionen zu der noch heissen Kupfercyanürlösung unter beständigem Umschütteln hinzugesetzt. Die Masse wurde mit Wasserdampf destillirt und das p. Tolunitril sofort im reinen Zustand gewonnen. Es wurde bereits im Kühler fest und schmolz bei 28,5°.

Dieses p-Tolunitril diente mir als Material zur Anstellung folgender Versuche:

In eine Lösung von 150 g p-Tolunitril in 65 g absolutem Alkohol und c. 40 g Aether wurden 100 g trockenes Salzsäuregas unter Kühlung eingeleitet. Die entstandene Reactionsmasse blieb einige Stunden gut verschlossen stehen, wobei keine Veränderung eintrat. Erst als sie in eine flache

[1]) Sandmeyer, Ber d. d. ch. Ges. XVII. S. 2653.

Schale gegossen und in einen Exsiccator über Schwefelsäure und Natriumhydrat gestellt wurde, stiess sie lebhaft Salzsäure aus und erstarrte alsdann zu glasglänzenden Prismen. Zur Entfernung etwa noch anhaftenden, unveränderten Nitrils wurden dieselben mit wasserfreiem Benzol gewaschen, durch Absaugen rasch davon getrennt und im Vacuumexsiccator getrocknet. Wie die Analyse ergab, bestand das Salz aus dem erwarteten

Salzs. p. Tolenylimidoaether.

$$C_7H_7C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown O\,C_2H_5\end{matrix}HCl$$

Der salzsaure Tolenylimidoaether kristallisirt in glasglänzenden Prismen, ist leicht in Alkohol löslich, in Aether und Benzol unlöslich. Er schmilzt unter Aufschäumen bei 161°, wird durch Wasser zersetzt und auch an der Luft zersetzt er sich unter Wasseraufnahme. Um die Zersetzungsproducte zu erkennen, wurde der salzsaure p-Tolenylimidoaether mit Wasser erwärmt, wobei sich bald ein Oel abschied, das sich durch seinen Siedepunkt (228°) als p-Toluylsäureester erwies. Die Zersetzung verlief demnach folgendermassen:

$$C_7H_7C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown O\,C_2H_5\end{matrix}HCl + H_2O = C_7H_7C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\,C_2H_5\end{matrix} + NH_4Cl$$

Die Analyse des Satzes ergab folgende Resultate:

0,1981 g Substanz erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung 10,0 cc = 0,0355 g Cl = 17,92 %

0,2005 g erforderten 10,2 cc = 0,0362 g = 18,05 %

0,1535 g gaben bei der Verbrennung 0,1056 g Wasser = 7,41 % H und 0,3386 g CO_2 = 60,16 % C

0,1971 g Substanz gaben bei T = 20,5° B = 759 mm 12,0 cc N = 0,0137 g N = 6,94 %

	Berechnet		%	Gefunden
C_{10}	120	=	60,15	60,16
H_{14}	14	=	7,02	7,46
N	14	=	7,02	6,94
Cl	35,5	=	17,79	18,05 –17,92
O	16	=	8,02	
	199,5	=	100,00	

Mit Platinchlorid gibt die Verbindung einen scheinbar regulär krystallinischen Niederschlag, der sich langsam zersetzt. Nach der Platinbestimmung hat er die Zusammensetzung

$$\left(C_7H_7C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} HCl\right)_2 PtCl_4 + 2H_2O$$

Platinbestimmung:

1) 0,1794 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0456 g Pt.

2) 0,1209 g hinterliessen 0,0303 g Pt.

Berechnet	Gefunden
Pt. 25,16 %	1) 25,42 % 2) 25,06 %

Wie oben erwähnt, schmilzt der salzsaure Tolenylimidoaether unter Aufschäumen, d. h. also unter Zersetzung bei 161°. Um diese Zersetzung eingehender zu studiren, wurden 3,7884 g des salzsauren Imidoaethers in einem Kölbchen im Oelbad auf 200° erhitzt. Um etwa übergehende Substanzen zu fassen, war das Kölbchen mit einer Vorlage verbunden, welche aus einer spiralig gewundenen, in einer Kältemischung ruhenden Glasröhre bestand. In Letzterer sammelte sich allmählich eine Flüssigkeit an, die an ihren Eigenschaften leicht als Chloraethyl erkannt werden konnte. Im Kölbchen waren 2,6007 g = 68,1 % der angewendeten Substanz zurück-

geblieben, während theoretisch 67,7 % zu erwarten waren. Dieselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt (161°) des p-Toluylsäureamids. Die Zersetzung war demnach ohne Nebenreactionen, genau so wie bei andern salzsauren Imidoäthern nach nachstehender Gleichung erfolgt:

$$C_7H_7C\begin{cases}NH\\OC_2H_5\end{cases}HCl = C_7H_7C\begin{cases}NH_2\\O\end{cases} + C_2H_5Cl$$

Tolenylimidoaether.

Um aus dem oben beschriebenen salzsauern Salz den Aether in freiem Zustand zu erhalten, wurde Ersteres mit wässeriger concentrirter Kalilauge und Aether geschüttelt, der Aether abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet. Der Aethyläther wurde im Vacuumexsiccator abgedunstet, worauf der Tolenylimidoäther als schwach gefärbte Flüssigkeit zurückblieb, welche nicht zum Erstarren zu bringen war. Er wurde ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen.

Analyse.

1) 0,2163 g Substanz gaben 0,5716 g CO_2 = 72,08 % C und 0,1507 g H_2O = 7,74 % H

2) 0,2057 g Substanz gaben bei T = 20° und B = 757 mm mm 16,6 cc N = 0,018916 g N = 9,14 %

Berechnet für $C_{10}H_{10}NO$			Gefunden 1)	2)
C_{10}	120 =	73,62 %	72,08	—
H_{10}	10 =	7,97	7,74	—
N	14 =	8,59	—	9,14
O	16 =	9,82	—	—
	160 =	100,00		

Eine kleine Menge versuchte ich unter gewöhnlichem Luftdruck zu destilliren, um zu erfahren, ob hierbei Zersetzung stattfindet. Ich beobachtete, dass der Siedepunkt des Aethers allmählich bis zu 215°, dem Siedepunkt des p.-Tolunitrils, steigt; und da das Destillat, abgesehen davon, dass es nicht fest wurde, alle sonstigen Eigenschaften des Nitrils zeigte, so habe ich es nicht weiter analysirt. Es fand demnach glatte Spaltung in Tolunitril und Alkohol statt:

$$C_7H_7C \begin{cases} NH \\ OC_2H_5 \end{cases} = C_7H_7C \equiv N + C_2H_5OH$$

Beim längeren Stehen scheiden sich aus dem freien Imidoaether schöne, lange Nadeln ab, die über 260° schmelzen, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol sehr schwer löslich sind und die Zusammensetzung des Tolunitrils x (C_7H_7CN) besitzen.

Analyse:

0,1198 g Substanz gaben bei T = 14° und B = 770 mm

12,1 cc N =

0,014427 g N = 12,04 %

Berechnet für C_8H_7N			Gefunden
C_8	96 =	82,05 %	—
H_7	7 =	5,99 „	—
N	14 =	11,96 „	12,04
	117 =	100,00	

Wegen der äusserst grossen Aehnlichkeit dieser Verbindung mit dem Kyanphenin ist es schon sehr wahrscheinlich, dass sie das als Kyantolin zu bezeichnende Polymere des Tolunitrils ist. Aber zur Gewissheit wird diese Wahrscheinlichkeit durch die Thatsache, dass auch der freie Benzimidoaether, wie ich durch persönliche Mittheilung des Herrn Prof. Pinner erfahren habe, beim Aufbewahren zu Kyanphenin und Alkohol sich zersetzt.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Tolenylimidoaether.

Essigsäureanhydrid wirkt auf den Tolenylimdoaether in gleicher Weise ein, wie auf die bis jetzt nach dieser Richtung hin untersuchten Imidoaether. Erhitzt man gleiche Aequivalente des salzsauren Imidoaethers und geschmolzenen Natriumacetats mit Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Rückflusskühler, so erhält man das Imidoacetat. Zur Isolirung desselben wurde das überschüssige Anhydrid durch Zusatz von absolutem Alkohol in Essigaether übergeführt und abgedampft. Hierbei hinterblieb eine krystallinische Masse, die aus verdünntem Alkohol in zugespitzten Prismen krystallisirte. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1971 g Substanz gaben bei T = 16,5, B = 764 mm 14,2 cc N = 0,016607 g = 8,42 %

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120 =	67,80 %	—
H_{11}	11 =	6,21	—
N	14 =	7,91	8,42
O_2	32 =	18,08	—
	177 =	100,00 %	

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid war demnach in folgender Weise vor sich gegangen:

$$C_7H_7C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown O\,C_2H_5\end{matrix} + (C_2H_3O)_2O = C_7H_7C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown O\,C_2H_3O\end{matrix} + C_2H_3O_2C_2H_5$$

Das Tolenylimidoacetat krystallisirt in Prismen, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter und in Aether nicht löslich sind. Es schmilzt bei 147°.

Einwirkung von Ammoniak auf Tolenylimidoaether.

Ammoniak wirkt auf salzsauren Tolenylimidoaether sehr energisch ein. Trägt man Letzteren in eine absolut alkoholische

Lösung von Ammoniak ein, so löst er sich sofort unter Wärmeentwickelung nnd unter Abscheidung von Salmiakkristallen auf, die aber nach öfterem Umschütteln allmählich verschwinden. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und die zurückbleibende, weisse Masse in wenig heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheiden sich schöne, glasglänzende Prismen aus, die bei 213° schmelzen, im Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind und $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse.

1,0930 g Substanz verloren bei 110° 0,0554 g Wasser = 5,07 %

Berechnet für $^1/_2$ Mol.	Gefunden
Wasser 4,78 %	5,07

1) 0,2000 g des wasserfreien Salzes erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung 11,7 cc = 0,41535 g Cl = 20,77 %

2) 0,1514 g Substanz gaben bei T = 22° und 764 mm 22,7 cc N = 0,0258 g = 17,07 %

3) 0,1384 g Substanz gaben 0,2866 g CO_2 = 56,48% C und 0,0923 g Wasser = 7,40 % H

	Berechnet für $C_8H_{11}N_2Cl$		Gefunden 1)	2)	3)
C_8	96	= 56,30 %	—	—	56,48
H_{11}	11	= 6,47	—	—	7,40
N_2	28	= 16,42	—	17,07	—
Cl	35,5	= 20,81	20,77	—	—
	170,5	= 100,00 %			

Es hatte sich also salzsaures Tolenylamidin gebildet, indem die Aethoxylgruppe des Imidoaethers durch die Amidgruppe ersetzt wurde.

$$C_7H_7C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown O\,C_2H_5\end{matrix}HCl + NH_3 - C_7H_7C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}HCl + C_2H_5OH$$

Diese Formel drückt jedoch, wie bereits oben erwähnt, nur das Endresultat der Umsetzung aus; wie man aus der im Anfang erscheinenden und allmählich wieder verschwindenden Salmiakausscheidung sieht, wird zunächst der Imidoaether durch das Ammoniak frei gemacht:

$$C_7H_7C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown O\,C_2H_5\end{matrix}HCl + H_3N = C_7H_7C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown O\,C_2H_5\end{matrix} + NH_4Cl$$

Nach und nach wird der so entstandene Imidoaether durch das überschüssige Ammoniak unter Alkoholabspaltung in Amidin übergeführt. Letzteres aber setzt sich als stärkere Base wieder mit dem gebildeten Salmiak um zu salzsaurem Amidin und Ammoniak.

Das freie Tolenylamidin wird erhalten, indem man das salzsaure Salz mit concentrirter Kalilauge in einer von aussen gekühlten Porzellanschale zerreibt, wobei kein Ammoniakgeruch, d. h. keine Zersetzung eintritt. Das Gemisch von Chlorkalium und Amidin wird durch Aufstreichen auf poröses Porzellan getrocknet und hierauf mit wasserfreiem Benzol ausgezogen. Wird Letzteres im Vacuumexsiccator verdunstet, so scheiden sich alsbald perlmutterglänzende, in Alkohol und Aether lösliche Blätter aus, die bei 101—102° schmelzen.

Analyse.

1) 0,1244 g Substanz gaben bei T = 13,5°, B = 765 mm 21,2 cc N = 0,02516 g = 20,23%
2) 0,1415 g Substanz gaben 0,3724 g CO_2 = 71,80% C und 0,0997 g H_2O = 7,83% H

Berechnet für $C_8 H_{10} N_2$			Gefunden 1)	2)
C_8	96 =	71,64 %	—	71,80
H_{10}	10 =	7,46	—	7,83
N_2	28 =	20,90	20,23	—
	134 =	100,00 %		

Die Lösung des salzsauren Amidins lieferte mit Platinchloridlösung einen aus feinen hellgelben Nadeln bestehenden, in Wasser schwer löslichen Niederschlag, der bei 225° schmilzt.

Platinbestimmung:

0,1424 g hinterliessen nach dem Glühen 0,0412 g Pt = 28,93 %

$$\text{Für}\left(C_7H_7C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} HCl\right)_2 PtCl_4$$

Berechnet	Gefunden
Pt 28,65 %	28,93 %

Tolenylamidinnitrat.

$$C_7H_7C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} HNO_3 + 2H_2O$$

Versetzt man eine Lösung von salzsaurem Amidin mit Silbernitratlösung und engt die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung ein, so scheiden sich schöne, glänzende, in Wasser leicht lösliche Kristalle aus, die bei 95° schmelzen. Dieselben enthalten zwei Moleküle Kristallwasser, welche sie zum Theil schon beim Liegen an der Luft abgeben.

Wasserbestimmung:

0,1413 g verloren bei 105° 0,0219 g Wasser = 15,49 %

Für $C_8H_{10}N_2HNO_3 + 2H_2O$

Berechnet	Gefunden
H_2O 15,45 %	15,49 %

Tolenylamidinsulfat.

$$\left(C_7H_7C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\right)_2 H_2SO_4 + 2H_2O$$

wurde erhalten durch Neutralisation des freien Amidins mit verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung. Es bildet farblose, glänzende, durchsichtige Prismen, die über 240° schmelzen, leicht in Wasser löslich sind und zwei Moleküle Kristallwasser enthalten.

Wasserbestimmung.

0,1286 g Substanz verloren bei 120° 0,0122 g Wasser = 9,48 %

Für $(C_8H_{10}N_2)_2H_2SO_4 + 2H_2O$

	berechnet	gefunden
H_2O	8,96	9,48

Lässt man auf den salzsauren Tolenylimidoaether an Stelle des Ammoniaks substituirte Ammoniake einwirken, so erhält man entsprechend substituirte Amidine.

Symmetrisches salzsaures Dimethyl p. tolenylamidin.

Beim Eintragen von salzsaurem p-Tolenylimidoaether in eine alkoholische Lösung von Methylamin erhält man sofort eine klare Flüssigkeit, die nach dem Abdestilliren des Alkohols und des überschüssigen Methylamins ein dickflüssiges Oel hinterlässt, das im Exsiccator in kurzer Zeit zu einer festen Kristallmasse erstarrt. Aus Wasser umkristallisirt bildet das Salz lange, seideglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 200° schmelzende Nadeln, die durch die Analyse als das erwartete salzsaure symmetrische p-Dimethyltolenylamidin sich erwiesen.

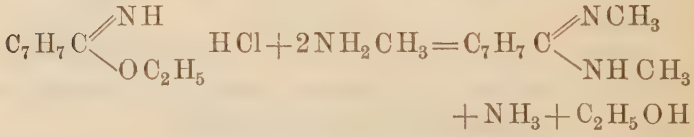
Analyse.

0,1923 g erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung 9,4 cc = 0,03337 g Cl = 17,35 %

2) 0,1516 g Substanz gaben bei T = 13° und B = 759 mm 18,7 cc N = 0,02207 g = 14,44 %

Berechnet für $C_{10}H_{15}N_2Cl$			Gefunden 1)	2)
C_{10}	120	= 60,45 %	—	—
H_{15}	15	= 7,56	—	—
N_2	28	= 14,11	—	14,44
Cl	35,5	= 17,88	17,35	—
	198,5	= 100,00 %		

Der Verlauf der Reaction war also folgender:



Das Platindoppelsalz $(C_{10}H_{15}N_2Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ wurde auf Zusatz von Platinchloridlösung zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes erhalten. Es bildet schöne, anscheinend quadratische, wasserhaltige Kristalle, die bei 95° schmelzen.

Analyse.

0,0919 g Substanz gaben bei 100° 0,0035 g Wasser ab = 3,80 % und hinterliessen beim Glühen 0,0234 g Pt = 25,46 %

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4,26 %	3,80 %
Pt	25,23 %	25,46 %

Salzsaures unsymmetrisches Dimethyltolenylamidin.

Verwendet man in der oben angegebenen Darstellungsmethode an Stelle des Methylamins Dimethylamin, so erhält man ein dem vorigen Körper Isomeres, das unsymmetrische salzsaure Dimethyltolenylamidin. Dasselbe kristallisirt sehr langsam in durchsichtigen, kurzen Prismen, deren Schmelzpunkt ich nicht mit Sicherheit bestimmen konnte, weil eine geringe Menge nicht erstarrten Oeles ihnen hartnäckig anhing.

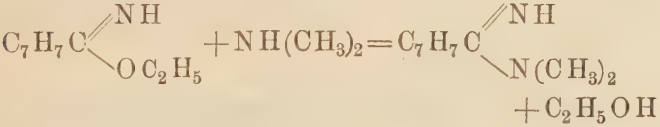
Analyse.

0,1750 g erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung 9,0 cc = 0,03478 g Cl = 17,89 %

Für $C_{10}\ H_{15}\ N_2\ Cl$

	berechnet	gefunden
Cl	17,88	17,89

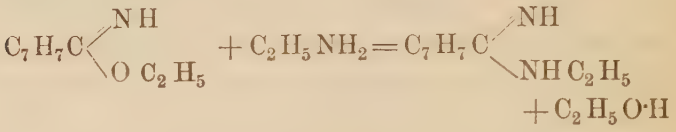
Dass sich die Methylgruppen beide in der Amidgruppe befinden müssen, ergiebt sich aus der Entstehungsweise, da nur die Aethoxylgruppe des Imidoaethers durch den Rest — N $(CH_3)_2$ ersetzt werden kann.



Salzsaures Aethyltolenylamidin.

In eine alkoholische Lösung von Aethylamin wurde salzsaurer Tolenylimidoaether allmählich eingetragen. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterblieb ein Oel, das nach einigen Tagen erstarrte. Durch Einengen der wässerigen Lösung wurden lange, seideglänzende, bei 212° schmelzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln

erhalten. Wie die Analyse ergab, war die Reaction etwas anders als beim Methylamin verlaufen, indem nur eine substituirende Gruppe in das Amidin eingetreten war. Aus dem oben angegebenen Grunde muss sich dieselbe in der Amidgruppe befinden.



Analyse.

1) 0,1843 g Substanz erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung 9,3 cc = 0.03301 g Cl = 17,91 %
2) 0,1519 g Substanz gaben bei T = 13° und B = 760 mm 20,0 cc N = 0,023638 g N = 15,55 %
3) 0,1483 g Substanz gaben bei T = 13° und B = 757 mm 19,8 cc N = 0,023338 g = 15,73 % N

	Berechnet			Gefunden		
für	C_{10}	H_{15}	N_2 Cl	1)	2)	3)
C_{10}	120	=	60,45 %	—	—	—
H_{15}	15	=	7,56	—	—	—
N_2	28	=	14,11	—	15,55	15,73
Cl	35,5	=	17,88	17,91	—	—
	198,5	=	100,00 %			

Obgleich die Analyse nicht genau stimmt, geht doch daraus hervor, dass nur ein monosubstituirtes Amidin vorliegt.

Das Platindoppelsalz

$(C_{10}\ H_{15}\ N_2\ Cl)_2\ Pt\ Cl_4 + 4\ H_2O$

wurde durch Zusatz von Platinchlorid zu der wässerigen Lösung des salzsauren aethylirten Amidins erhalten. Es kristallisirt mit 4 Mol. Wasser in schönen, langen Nadeln oder Blättern, die bei 65° schmelzen.

Analyse.

0,0726 g Substanz verloren bei 100° 0,0057 g Wasser = 7,85 % und hinterliessen beim Glühen 0,0175 g Pt = 24,11 %

Für 4 Mol. Kristallwasser

	berechnet	gefunden
H_2O	8,94	7,85
Pt	24,10	24,11

Ebenso wie Aethylamin wurde Diaethylamin auf den salzsauren Imidoaether einwirken gelassen. Erst nach mehreren Wochen schieden sich aus der dickflüssigen Masse Blättchen aus, die sich jedoch als salzsaures Diaethylamin erwiesen. Das die Blättchen durchtränkende Oel erstarrte auch nach längerem Liegen nicht. Es wurde durch Aufnahme in absoluten Aether von dem salzsauren Diaethylamin getrennt, die aetherische Lösung mit etwas Salzsäure geschüttelt und das so gewonnene salzsaure Salz durch Platinchlorid in ein Platinsalz übergeführt. Letzteres schied sich in stark glänzenden, anscheinend rhombischen Kristallen aus, deren Platingehalt auf ein unreines Diaethyltolenylamidin hinzuweisen scheint.

Analyse.

1) 0,0853 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0219 g Pt = 25,67 %

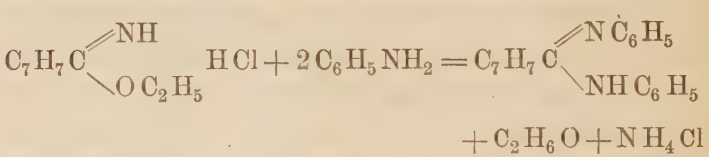
2) 0,0921 g hinterliessen 0,0234 g Pt = 25,40 %

Für $\left(C_7H_7C\begin{matrix}=NH\\ -N(C_2H_5)_2\end{matrix}HCl\right)_2 PtCl_4$

	berechnet	gefunden	
	%	1)	2)
Pt	24,03	25,67	25,40

Diphenyltolenylamidin.

Anilin wirkt auf den salzsauren Tolenylimidoaether in der gleichen Weise wie die übrigen Ammoniake ein. Während jedoch bei den angewandten Aminen der Fettreihe die resultirenden substituirten Amidine stärkere Basen als Ammoniak sind, und man daher immer die salzsauren Salze erhält, beeinträchtigt der Eintritt der Phenylgruppen die Basicität des Amidins derart, dass es nicht mehr im Stande ist, sich mit dem gebildeten Chlorammonium umzusetzen und man deshalb das freie Diphenyltolenylamidin erhält.



In eine alkoholische Lösung von 3 Mol. Anilin wurde 1 Mol. des salzsauren Imidoaethers eingetragen und einige Stunden auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Nachdem der gebildete Salmiak abfiltrirt war, wurde die Lösung einigemal mit Wasser zur Entfernung des überschüssigen Anilins ausgekocht. Die zurückbleibende Masse wurde nach dem Erstarren auf Porzellan gestrichen und dann aus Benzol umkristallisirt. Das Diphenyltolenylamidin bildet weisse Blättchen, die leicht löslich sind in Benzol, Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, und die bei 168° schmelzen.

Analyse.

1) 0,2086 g Substanz gaben bei T = 9° und B = 773 mm 16 cc N = 0,01958 g = 9,38 %

2) 0,1498 g Substanz gaben 0,4566 g CO_2 = 83,14 % C und 0,0908 g H_2O = 6,73 % H

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2$		Gefunden	
			1)	2)
C_{20}	240 =	83,92 %	—	83,18
H_{18}	18 =	6,29	—	6,73
N_2	28 =	9,79	9,38	—
	286 =	100,00 %		

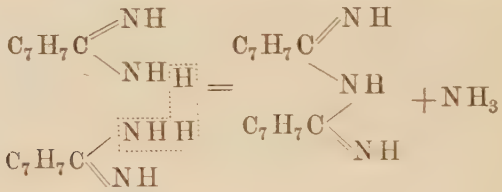
Einwirkung von Phenylhydrazin auf salzs. Tolenylimidoaether.

Um zu sehen, ob sich ein Amidin mit der Gruppe C_6H_5NH-NH- erhalten lasse, wurden 7 g salzs. Imidoaether in eine alkoholische Lösung von 8 g Phenylhydrazin eingetragen. Sofort trat unter lebhafter Wärmeentwickelung bei intensiver Rothfärbung Salmiakbildung ein. Nach Entfernung des Letzteren wurde der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Benzol aufgenommen. Dabei ging ein rothes Harz in Lösung, während eine weisse Kristallmasse zurückblieb, die aus Wasser umkristallisirt sich als salzsaures Tolenylamidin auswies. Der rothe Körper konnte auf keine Weise zum Kristallisiren gebracht werden, so dass anzunehmen ist, dass die Gesammtmasse des Phenylhydrazinreactionsproductes in Harz verwandelt worden ist.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf p-Tolenylamidin.

Erhitzt man 10 g salzsaures p-Tolenylamidin und 6 g entwässertes Natriumacetat mit 25 g Essigsäureanhydrid einige Zeit zum Sieden, so erhält man eine Masse, aus welcher durch Zusatz von absolutem Alkohol und Verdunstenlassen des gebildeten Essigaethers das überschüssige Essigsäureanhydrid entfernt werden kann. Die so gewonnene Kristallmasse wurde mit wässerigem Alkohol erhitzt, wodurch

ein Theil der Substanz sich löste. Derselbe erwies sich nach dem Auskristallisiren durch die Analyse als unreines p-Toluylsäureamid. Der in Spiritus unlösliche Theil bildete nach öfterem Auskochen mit wässerigem Alkohol weisse, glänzende, bei 152—153° schmelzende Nadeln, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich sich zeigten. Nach der Analyse sind sie zu betrachten als Ditolenylimidin, entstanden durch Condensation von 2 Mol. des Amidins unter Ammoniakaustritt zu einem Molekül Imidin:



Analyse des Toluylsäureamids.

1) 0,1349 g Substanz gaben bei T = 15° und B = 760 mm 14,0 cc N = 0,016398 g N = 12,15 %

2) 0,1478 g Substanz gaben 0,0918 g Wasser = 6,90 % H und 0,3876 g CO_2 = 71,53 % C

	Berechnet für C_8 H_9 N O		Gefunden 1)	2)
C_8	96 =	71,11 %	71,53	—
H_9	9 =	6,66	6,90	—
N	14 =	10,57	—	12,15
O	16 =	11,66		
	135 =	100,00 %		

Aus der Analyse geht hervor, dass das Amid mit etwas Ditolenylimidin verunreinigt gewesen ist. Da es beim Kochen mit Alkalien leicht in p-Toluylsäure sich überführen liess, habe ich auf seine Reinigung keine weitere Mühe verwendet.

Analyse des Ditolenylimidins.

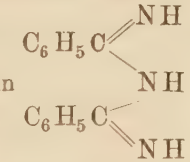
1) 0,1282 g Substanz gaben bei 14,5° und B = 759 mm 18,8 cc N = 0,022039 g N = 17,18 %

2) 0,1259 g Substanz gaben 0,3584 g CO_2 = 77,63 % C und 0,0754 g H_2O = 6,65 % H

	Berechnet für $C_{16}H_{17}N_3$		Gefunden 1)	2)
C_{16}	192 =	76,50 %	—	77,63
H_{17}	17 =	6,77	—	6,65
N_3	42 =	16,73	17,18	—
	251 =	100,00 %		

Die eigenthümliche Reaction des Essigsäureanhydrids mit Tolenylamidin findet ihr vollkommenes Analogon in derjenigen, welche das Essigsäureanhydrid mit Benzamidin zeigt. Wie Pinner und Klein[1]) und später Pinner allein[2]) mit aller Sicherheit nachgewiesen haben, entsteht aus Benzamidin durch

Essigsäureanhydrid Dibenzimidin



Aber während in letzterem Falle das Dibenzimidin das einzige Reactionsprodukt ist, welches desshalb in berechneter Ausbeute erhalten wird, entsteht das Ditolenylimidin in nur untergeordneter Menge. Als Hauptproduct bildet sich p-Toluylsäureamid.

Tolylmethyloxypyrimidin.

Acetessigaether reagirt sehr leicht mit dem Tolenylamidin. Setzt man zu einer Mischung von einem Molekül salzsauren Tolenylamidins und einem Molekül Acetessigaether

[1]) Pinner u. Klein Ber. d. d. ch. Ges. XI. 1475 u. 1825.

[2]) Pinner ebendas. XVI. 352, 1643, XVII. 171 2571.

die zum Freimachen des Amidins nöthige Menge zehnprocentiger Natronlauge, so erhält man zunächst eine klare Lösung, die sehr rasch ein Oel abscheidet, das nach einigen Stunden erstarrt. Kristallisirt man die Masse aus Spiritus um, so erhält man centimeterlange, weisse, stark glänzende Nadeln, die bei 216° schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Chloroform, ziemlich leicht in heissem Alkohol und Benzol, schwer in Petroleumaether und kaltem Alkohol.

In Wasser sind sie unlöslich, wohl lösen sie sich aber, wie alle Oxypyrimidine, in säure- oder base-haltigem Wasser, indem sie salzartige Verbindungen eingehen. Die Ausbeute an Pyrimidin entspricht genau der Theorie.

Analyse.

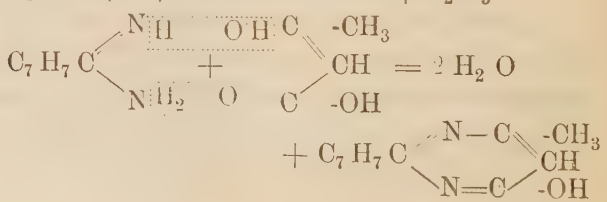
1) 0,2118 g Substanz gaben bei T = 23° und B = 765 mm 26,7 cc N = 0,030296 g = 14,30% N

2) 0,1424 g Substanz gaben 0,3777 g CO_2 = 72,34 % C und 0,0896 g H_2O = 6,99 % H

	Berechnet			Gefunden	
für	$C_{12}H_{12}N_2O$			1)	2)
C_{12}	144 =	72,00		—	72,34
H_{12}	12 =	6,00		—	6,99
N_2	28 =	14,00		14,30	—
O	16 =	8,00			
	200 =	100,00 %			

Der Vorgang wird durch die Gleichungen ausgedrückt:

$$CH_3-C(OH)=CH-COOC_2H_5+H_2O$$
$$=CH_3-C(OH)=CH-COOH+C_2H_5OH$$



Löst man Tolylmethyloxypyrimidin in verdünnter Salzsäure und fügt Platinchlorid zu, so scheidet sich beim Erkalten das Platindoppelsalz in feinen, hellgelben Nadeln aus, die bei 241° schmelzen. Dieselben kristallisiren mit 2 Mol. Wasser, das erst bei 140° weggeht.

Analyse.

0,1516 g Substanz verloren bei 140° 0,0070 g Wasser = 4,61 %

0,1208 g des wasserhaltigen Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0278 g Pt = 23,08 %

Für $(C_{12}H_{12}N_2OHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$

berechnet	gefunden
H_2O 4,27 %	4,61
Pt 23,01 %	23,08

Tolylmethyloxypyrimidinpikrat

wird erhalten durch Mischen der heissen Lösungen von Pikrinsäure und Pyrimidin. Es bildet feine gelbe Nadeln, die bei 196° schmelzen und die in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und in heissem Wasser leicht löslich sind.

Analyse.

0,1652 g gaben bei T = 12° und B = 750 mm 22,3 cc N = 0,02612 g = 15,81 %

Für $C_{12}H_{12}N_2O_2C_6H_2(NO_2)_3OH$

berechnet	gefunden
N 16,31 %	15,81

Tolylmethyloxypyrimidinbichromat

$(C_{12}H_{12}N_2O)_2H_2Cr_2O_7 + 7H_2O$

Versetzt man eine salzsaure Lösung von Pyrimidin mit wässriger Kalimmbichromatlösung, so scheiden sich gelbe, glänzende Blätter aus, die an der Luft unter Dunkelwerden

verwittern. Erst bei 150° verlieren sie unter Schwärzung alles Wasser. Der Schmelzpunkt der Substanz lässt sich wegen der tief dunkeln Farbe, die sie annimmt, schwer bestimmen, er liegt ungefähr bei 170°.

Analyse.

0,2566 g Substanz gaben bei 150° 0,0411 g Wasser ab = 16,02 %

0,1728 g Substanz (wasserhaltig) hinterliessen beim Glühen 0,0350 g Cr_2O_3 = 20,26 %

Für $(C_{12}H_{12}N_2O)2\,H_2Cr_2O_7 + 7\,H_2O$

berechnet		gefunden
H_2O	16,53 %	16,02
Cr_2O_3	20,53 %	20,26

II.

Paraxylylencyanid und seine Derivate.

Ausser dem p-Tolunitril habe ich auch das p Xylylencyanid $C_6H_4(CH_2CN)_2$ in den ihm entsprechenden Imidoaether übergeführt und aus diesem in ähnlicher Weise wie aus dem Tolenylimidoaether einige weitere Derivate dargestellt.

Das p-Xylylencyanid wurde durch Behandeln des p-Xylylenbromids mit Cyankalium erhalten. Lässt man Brom tropfenweise im directen Sonnenlicht in Xylol einfliessen, so wird dasselbe, wie von J. Schramm[1]) nachgewiesen worden ist, unter starker Erwärmung der Masse und unter lebhafter Bromwasserstoffentwickelung augenblicklich aufgenommen.

Zunächst bildet sich das flüssige Xylylbromid $C_6H_4CH_3CH_2Br$, bei genügendem Zusatz von Brom erstarrt allmählich die gesammte Masse und es entsteht, indem ein zweites Bromatom in die Seitenkette eintritt und ein Wasserstoffatom der zweiten Methylgruppe des Xylols ersetzt, festes Xylylenbromid. Wie bereits von dem genannten Forscher gefunden worden ist, tritt bei der Einwirkung des Broms im Sonnenlicht kein gebromtes Xylol auf, der Kern desselben bleibt intact, nur die Seitenketten treten mit dem Brom in Reaction. Aus Chloroform oder Spiritus umkristallisirt, schmilzt das p-Xylylenbromid $C_6H_4(CH_2Br)_2$ bei 143,5°.

[1]) J. Schramm. Ueber den Einfluss des Lichts auf den Verlauf chemischer Reactionen beim romiren Baromatischer Verbindungen.

Ber. d. d. chem. Gesellschaft XVIII. S. 350. 606, 1272.

Das reine Bromid wurde fein zerrieben in kleinen Portionen in eine warme Lösung von Cyankalium in 80 procentigem Alkohol eingetragen. Dabei schied sich sofort eine amorpher Körper aus, der sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löste, gegen Säuren und Basen ausserordentlich beständig war und bei 270° noch nicht schmolz. Trotz aller Variationen in den Mengenverhältnissen und der Temperatur war es mir nicht möglich, die Bildung dieses Körpers, der die Ausbeute an Cyanid bedeutend herabsetzt, zu vermeiden. Der amorphe Körper wurde abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der ölartige Rückstand in Wasser gegossen. Hierbei fällt das p-Xylylencyanid in grossen Blättern aus.

Der amorphe, erst bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzende, meist gelb gefärbte Körper konnte wegen seiner Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln weder durch Umkristallisiren noch durch Umsublimiren gereinigt werden. Ich habe desshalb, um seine Zusammensetzung zu ermitteln, ihn direct in rohem Zustand analysirt. Da er sehr schwer verbrennlich ist, glaube ich, dass die von mir gefundenen Zahlen für Kohlenstoff zu niedrig sind.

Gleichwohl konnte ermittelt werden, dass der Körper bromfrei und stickstoffhaltig ist; er besitzt jedoch mehr Kohlenstoff und weniger Stickstoff, als dem Xylylencyanid entspricht. Jedenfalls scheint er ein Condensationsproduct zu sein, welches wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}N_2$ besitzt und welches durch Bromwasserstoffabspaltung aus Xylylenbromid oder vielleicht dem Zwischenproduct zwischen dem Xylylenbromid und dem Xylylencyanid entstanden ist, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2CN\\CH_2Br\end{cases} = 2HBr + C_{18}H_{14}N_2$$

Ueber die Konstitution dieser Verbindung lässt sich vorderhand nichts mittheilen; ich habe mit der näheren Untersuchung derselben, als ausserhalb des Rahmens der mir gestellten Aufgabe liegend, mich nicht weiter beschäftigt. Die Analyse der Verbindung ergab:

1) 0,1208 g gaben 0,3660 g CO_2 = 82,62 % C und 0,0807 g H_2O = 7,43 % H
2) 0,1405 g Substanz gaben 0,4454 g CO_2 = 81,79 % C und 0,0982 g H_2O = 7,34 % H
3) 0,1365 g Substanz gaben bei T = 18° und B = 761 mm 14,0 cc N = 0,01619 g = 11,85 % N
4) 0,0740 g Substanz gaben bei T = 22° und B = 760 mm 8,0 cc N = 0,009063 g = 12,24 % N

	Berechnet	Gefunden			
für	$C_{18}H_{14}N_2$	1)	2)	3)	4)
C_{18}	216 = 83,72	82,62	81,79	—	—
H_{14}	14 = 5,43	7,43	7,34	—	—
N_2	28 = 10,85	—	—	11,85	12,24
	258 = 100,00 %				

Das mit Wasser gefällte p-Xylylencyanid wurde aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumaether umkristallisirt und in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 98° erhalten.

Analyse.

0,1431 g Substanz gaben bei T = 11° B = 754 mm 21,2 cc N = 0,025077 g = 17,59 %

Für $C_6H_4(CH_2CN)_2$

	berechnet	gefunden
C_{10}	120 = 76,92 %	—
H_8	8 = 5,13	—
N_2	28 = 17,95	17,58
	156 = 100,00 %	

Die Eigenschaften des p-Xylylencyanids stimmen mit den von Klippert[1]) angegebenen überein.

Gegen Salzsäure und Alkohol verhält sich das Xylylencyanid wie die übrigen Nitrile: Jede Cyangruppe addirt 1 Mol. Alkohol und 2 Mol. Salzsäure. Zur Darstellung dieses Additionsproductes wurde das Xylylencyanid in wasserfreiem Benzol gelöst, zwei Moleküle absoluten Alkohols zugesetzt und in diese Lösung gut getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach ungefähr zwanzig Stunden hatten sich Kristalle abgesetzt, die vom Benzol getrennt, rasch mit Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Natriumhydrat stehen gelassen wurden. Wie die Analyse ergab, hatte sich der erwartete salzsaure Phenylen-p-diacetimidoaether gebildet.

Analyse.

1) 0,2187 g Substanz erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung 13,8 cc = 0,04899 g Cl = 22,40 % Cl

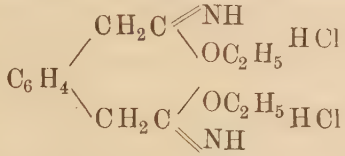
2) 0,2778 g Substanz gaben bei T = 16° und B = 750 mm 22,8 cc N = 0,026227 g = 9,44 %

3) 0,2115 g Substanz gaben 0,3986 g CO_2 = 51,58 % C und 0,1361 g H_2O = 7,15 % H

Berechnet für $C_{14}H_{22}N_2Cl_2O_2$			Gefunden 1)	2)	3)
C_{14}	168 =	52,33 %	—	—	51,58
H_{22}	22 =	6,85	—	—	7,15
N_2	28 =	8,72	—	9,44	—
Cl_2	71 =	22,12	22,40	—	—
O_2	32 =	9,98	—	—	—
	321 =	100,00 %			

[1]) Klippert Ber. d. d. ch. Ges. IX. S. 1766.

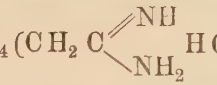
Der salzsaure Phenylen p.-diacetimido aether



bildet glänzende Nadeln, die über 240° schmelzen, in Wasser unter Uebergang in Phenylen-p-diacetamid und Alkohol leicht, in Benzol und Aether unlöslich sind. An der Luft zersetzt er sich rasch unter Wasseraufnahme, indem er jedenfalls, wie alle salzsauren Imidoaether, hierbei in den Phenylen-p-diacetaether übergeht; im geschlossenen Gefäss lässt er sich monatelang unverändert aufbewahren. Im Uebrigen verhält sich derselbe genau wie der salzsaure Tolenylimidoaether.

Meine Absicht, das Platinsalz dieses salzsauren Imidoaethers darzustellen, scheiterte an dem Verhalten desselben, ölig niederzufallen und harzartig zu erstarren. Da das Doppelsalz nicht umkristallisirt werden kann, habe ich die Untersuchung desselben aufgegeben.

Salzsaures Phenylen-p-diacetamidin.



Uebergiesst man salzsauren Phenylen-p-diacetimidoaether mit absolut alkoholischem Ammoniak, so geht er unter Salmiakabspaltung in Lösung. Nach häufigem Umschütteln verschwinden die Salmiakkristalle wieder. Wird alsdann der Alkohol verdampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisirt, so erhält man farblose, glasglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, die bei 240° noch nicht schmelzen.

Analyse.

1) 0,1836 g erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung 13,8 cc = 0,04899 g Cl = 26,68 %

2) 0,1303 g Substanz gaben bei T = 16 ° und B = 763 mm 25,1 cc N = 0,090462 g = 22,61 % N

Berechnet für $C_{10} H_{16} N_4 Cl_2$		Gefunden 1)	2)
C_{10}	120 = 45,64 %	—	—
H_{16}	16 = 6,09		—
N_4	56 = 21,28	—	22,61
Cl_2	71 = 26,99	26,68	—

Wird die concentrirte wässerige Lösung des Salzes mit concentrirter Natronlauge versetzt, so scheidet sich das freie Amidin in Form dünner Blättchen aus. Jedoch tritt hierbei leicht Zersetzung ein, die sich durch das Auftreten von Ammoniak kundgibt.

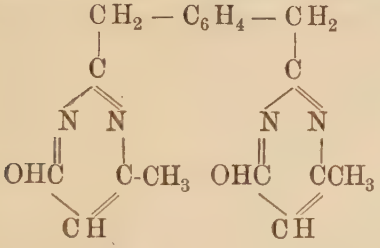
Analyse.

0,1004 g Substanz gaben bei T = 13 ° und B = 758 mm 24,2 cc N = 0,028524 = 28,41 % N

Berechnet für $C_{10} H_{14} N_4$		Gefunden
C_{10}	120 = 63,16 %	—
H_{14}	14 = 7,37	—
N_4	56 = 29,47	28,41
	190 = 100,00 %	

Das freie Amidin löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Aether, schmilzt bei 182 ° und zieht an der Luft mit Begierde Kohlensäure an.

Xylylen-p-di (methyloxypyrimidin.)



Ein Molekül salzsaures Phenylen-p-diacetamidin wurde mit zwei Molekülen Acetessigaether angerührt und zwei Moleküle Natriumhydrat in zehnprocentiger Lösung zugesetzt. Sogleich schied sich ein Oel ab, das nach vierundzwanzig Stunden erstarrt war. Die kristallinische Masse konnte wegen ihrer Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht umkristallisirt werden und wurde desshalb nach öfterem Waschen mit Wasser und Alkohol direct analysirt. Die Kristalle geben bei der Verbrennung wie alle Pyrimidine eine sehr schwer verbrennliche Kohle.

Analyse.

1) 0,1598 g Substanz gaben 0,3870 g CO_2 = 66,08 % C und 0,0984 g H_2O = 6,84 % H

2) 0,1533 g Substanz gaben bei T = 9° und B = 767 mm 20,8 cc N = 0,025251 g = 16,47 % N

	Berechnet	Gefunden	
für $C_{18}H_{18}N_4O_2$		1)	2)
C_{18}	216 = 67,08 %	66,08	—
H_{18}	18 = 5,59	6,84	—
N_4	56 = 17,39	—	16,47
O_2	32 = 9,94	—	—
	322 = 100,00 %		

Das Pyrimidin schmilzt über 250°. In Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther ist es vollkommen unlöslich.

Bei dem eigenthümlichen Verhalten der aromatischen Ortho-Verbindungen, namentlich bei der Leichtigkeit, mit welcher dieselben unter Wasserabspaltung intramolekulare Condensation erleiden, erschien es von Interesse, auch ein Orthodicyanid in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, zumal da das von der Bernsteinsäure sich herleitende Nitril, das Aethylencyanid, von Pinner[1]) in den Imidoaether umgewandelt worden ist und dessen Derivate ein ähnliches Verhalten zeigen, wie die entsprechenden Orthoderivate des Benzols. Wie am angeführten Ort Pinner angegeben hat, geht das aus dem Succinimidoaether darstellbare Amidinsalz schon durch Umlösen aus Wasser unter Salmiakabspaltung in das Imidin über. Ich habe desshalb versucht, das zu dem leicht darstellbaren Orthodiamidotoluol gehörige Cyanid zu gewinnen. Da aber die directe Umwandlung dieses Diamins in das Cyanid mit Hilfe der Sandmeyer'schen Reaction nicht gelingt, so habe ich zunächst das Nitrotoluidin, bei welchem die Nitrogruppe der Amidogruppe benachbart ist, in Nitrocyantoluol übergeführt, dieses reducirt und abermals die Amidogruppe durch Cyan ersetzt.

Als Ausgangsmaterial diente mir reines p-Toluidin. Da beim directen Nitriren desselben alle drei isomeren Nitrokörper erhalten werden, wurde nach der von Gattermann angegebenen Art verfahren.[2]) Das p-Toluidin wurde in Eisessig gelöst einige Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schied sich das Acettoluid theilweise in langen, derben, bei 147 ⁰ schmelzenden Nadeln vollkommen rein aus. Daselbe wurde durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und Letztere in Wasser gegossen. Nun fiel der Rest des Acettoluids in ebenfalls reinem, aber amorphem

[1]) Pinner. Ber. d. d. ch. Gesellschaft. XVI. S. 359.
[2]) Ber. d. d. ch. Ges. XVIII. S. 1482.

Zustand aus. Das fein zerriebene Acettoluid wurde in abgeblasene, rauchende Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,45 unter Umrühren eingetragen, während die Temperatur durch Kühlung zwischen 30 und 40 ° gehalten wurde. Beim Eingiessen des dunkel gefärbten Reactionsgemisches in Wasser fiel das m-Nitro-p-acettoluid theils als amorpher gelber Niederschlag, theils in Gestalt feiner, fast weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 95 ° aus. Durch Verseifen mit der berechneten Menge Kalilauge wurde das reine m-Nitro-p-toluidin vom Schmelzpunkt 116 ° in Form rother Nadeln erhalten. Dieses wurde mittelst Salzsäure und Kaliumnitrits in das salzsaure Diazonitrotoluol übergeführt und nun in eine heisse Lösung von Kupfercyanür-Cyankalium unter stetem Umschütteln des Kolbens allmählich eingegossen. Hierbei schied sich in der heissen Flüssigkeit ein braunes Oel ab, welches beim Erkalten erstarrte. Es wurde, aus Spiritus umkristallisirt, in dunkeln, rothbraunen, bei 99° schmelzenden Nadeln erhalten. Dieselben Eigenschaften erwähnt Leuckart, welcher in gleicher Weise das m-Nitrocyantoluol zuerst dargestellt hat[1]). Ich habe desshalb von einer Analyse desselben Abstand genommen. Um es in das Amidotolunitril überzuführen, wurde es in eine Lösung von Zinnchlorür in 40procentiger Salzsäure eingetragen, das Gemisch in so viel mit Eis gekühlte Natronlauge gegossen, dass sämmtliches Zinnhydrat in der überschüssigen Natronlauge sich lösen konnte, während das Amidotolunitril sich abschied. Dasselbe wurde abfiltrirt und aus Aether umkristallisirt.

Analyse.

0,1575 g Substanz gaben bei T = 12 ° und B = 768 mm
228,0 cc N = 0,03347 g N = 21,24 %

[1]) Leuckart, Ber. d. d. ch. Ges. XIX. S. 175.

Für $C_8 H_8 N_2$ berechnet			gefunden
C_8	96 =	72,73 %	—
H_8	8 =	6,06	—
N_2	28 =	21,21	21,24
	132 =	100,00 %	

Das Amidotolunitril bildet grosse, weisse, fettglänzende Blätter, die bei 93° schmelzen. Es ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, in Petroleumaether unlöslich.

Das Amidotolunitril wurde wieder mittelst Salzsäure und Kaliumnitrits in das salzsaure Diazosalz verwandelt und allmählich einer heissen Kupfercyanür-Cyankaliumlösung zugesetzt. Es schied sich hierbei ein dunkel gefärbter Körper aus, der zur Reinigung der Destillation im Dampfstrom unterworfen wurde. Nur ein kleiner Theil desselben ging mit den Wasserdämpfen über, ein anderer Theil blieb als harzige Masse ungelöst in dem Kolben zurück, während ein dritter Theil in dem kochenden Wasser sich löste und beim Erkalten in langen, schwach gelb gefärbten dünnen Nadeln sich abschied. Ich habe bis jetzt nur den mit den Wasserdämpfen übergehenden Theil, weil derselbe das von mir gesuchte Nitril enthalten musste, weiter untersucht. Er scheidet sich aus dem Destillat in feinen, weissen, bei 117° schmelzenden Nadeln ab.

Analyse.

1) 0,1400 g Substanz gaben 0,3894 g CO_2 = 75,86 % C und 0,0572 g H_2O = 4,54 % H

2) 0,1043 g Substanz gaben bei T = 12° und B = 769 mm 17,8 cc N = 0,02100 g = 20,14 %

Berechnet für $C_7H_6(CN)_2$			Gefunden 1)	2)
C_9	108 =	76,06 %	75,86	—
H_6	6 =	4,22	4,54	—
N_2	28 =	19,72	—	20,14
	142 =	100,00 %		

Das Homophtalonitril ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Petroleumaether. Aus einem Gemisch der beiden Letzteren kristallisirt es in glänzenden, langen Nadeln.

Um zu erkennen, ob sich in dem Nitril beide Cyangruppen zu einander wirklich in Orthostellung befinden, kochte ich eine kleine Menge desselben in einem Porzellantiegel mit Natronlauge, bis kein Ammoniak mehr entwich, dampfte hierauf nach Zusatz von concentrirter Salzsäure ein, setzte etwas Resorcin zu und erhitzte die Masse unter Umrühren zum Schmelzen. Als das Reactionsproduct, nachdem es in Spiritus und etwas Ammoniak gelöst worden war, in Wasser gegossen wurde, zeigte sich in intensiver Weise die prachtvoll gelbgrüne Fluorescenz der Homofluoresceïnlösung.

Den beschriebenen Weg zur Gewinnung des Homophtalonitrils wählte ich desshalb, weil voraussichtlich eine gute Ausbeute zu erwarten war. Allein, so glatt die vier ersten Reactionen verlaufen — man erhält bei ihnen über 90 % der Theorie — so wenig befriedigend erwiesen sich die beiden letzten. Bei der Amidirung verharzte bereits ein grosser Theil des Products und bei der Ersetzung der Amidogruppe durch die Cyangruppe wurde ebenfalls nur eine verhältnissmässig kleine Ausbeute erhalten.

Um den Homophtalimidoaether

$$C_7H_6\left(C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}HCl\right)_2$$

zu erhalten, löste ich 5 g Homophtalonitril in wasserfreiem Benzol, fügte 3 g absoluten Alkohol hinzu und leitete gut getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Nach 20stündigem Stehen wurde die Masse in eine Schale gegossen und diese in einen Exsiccator über Schwefelsäure und Natriumhydrat gesetzt. Nach der Absorption der überschüssigen Salzsäure kristallisirten glänzende Prismen aus, die bei 199° schmolzen und bei der Analyse folgende Resultate lieferten:

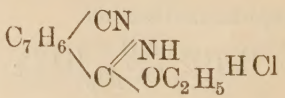
Analyse.

1) 0,1750 g gaben 0,1021 g Ag Cl = 14,64 % Cl
2) 0,2654 g Substanz gaben bei T = 11,5° und B = 750 mm 31,2 cc N = 0,03662 g = 13,89 %
3) 0,1506 g gaben 0,0777 g H_2O = 5,98 % H und 0,3184 g CO_2 = 58,47 % C

Aus diesen Zahlen lässt sich nur ein Körper $C_{11}H_{13}N_2OCl$ ausrechnen:

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_2OCl$			Gefunden		
			1)	2)	3)
C_{11}	132 =	58,93 %	—	—	58,47
H_{13}	13 =	5,80	—	—	5,93
N_2	28 =	12,50	—	13,80	—
Cl	35,5=	15,62	14,64	—	—
O	16 =	7,15	—	—	—
	224,5 =	100,00 %			

Es war demnach in dem Nitril nur eine Cyangruppe in den Imidoaether verwandelt worden:



Das Homophtalonitril hatte ich dargestellt, um zu erkennen, ob zwei benachbarte Cyangruppen sich bei den beschriebenen Reactionen gegenseitig irgendwie beeinflussen würden, nachdem Luckenbach gezeigt hatte, dass dies bei Cyangruppen in Meta- und Parastellung nicht der Fall ist. Da sich nun herausgestellt hat, dass die eine Cyangruppe sich gar nicht an der Reaction betheiligt, da ich ferner nicht genügend Material zu gründlicher Untersuchung nach anderer Richtung in Händen hatte, liess ich mir an der Constatirung der erwähnten Thatsache genügen.